

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-112637

(43) 公開日 平成5年(1993)5月7日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 8 G 69/26

C 0 9 K 9/02

識別記号

N S A

庁内整理番号

9286-4 J

B 8930-4 H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-302705

(22) 出願日 平成3年(1991)10月23日

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72) 発明者 清原 紀

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 渡部 剛

(54) 【発明の名称】 ホトクロミツク高分子材料

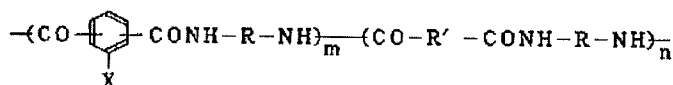
(57) 【要約】

【目的】 耐久性が改善された安定な新規なホトクロミツク高分子材料を提供する。

【構成】 下記一般式 (I) で示される繰り返し単位よ*

*りなる固有粘度値0.3~3.0を有するポリアミドホトクロミツク高分子材料。

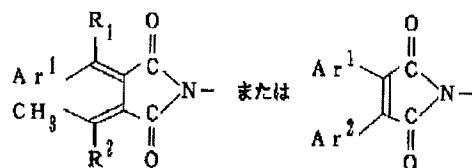
【化1】



(I)

{式中、RおよびR'は、それぞれ二価の有機基を表わし、Xは、

【化2】

{但し、R¹ 及びR² は、それぞれ分岐してもよいアルキル基を表わし、Ar¹ およびAr² は、それぞれ

【化3】

{但し、R³ は水素原子またはメチル基を表わし、R⁴ は水素原子、メチルメルカプト基、メトキシ基またはジメチルアミノ基を表わし、Yは-S-、-O-、-Se-、-NH-、-N(CH₃)-または-N(C₆H₅)-を表わす。)を表わす。)を表わし、n/(n+m)=0~0.8を表わす。}

1

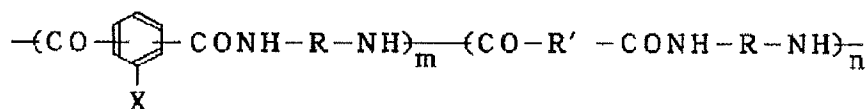
2

【特許請求の範囲】

*ドホトクロミック高分子材料。

【請求項1】 下記一般式(I)で示される繰り返し単位よりなる固有粘度値0.3~3.0を有するポリアミ*

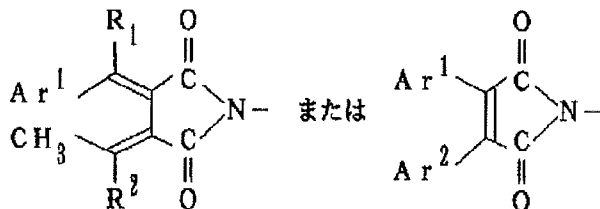
【化1】



(I)

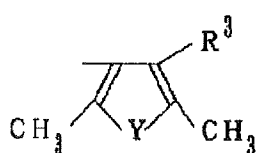
{式中、RおよびR'は、それぞれ二価の有機基を表わし、Xは、

※10

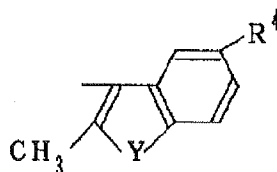


{但し、R¹及びR²は、それぞれ分岐してもよいアルキル基を表わし、Ar¹およびAr²は、それぞれ

★



または



{但し、R³は水素原子またはメチル基を表わし、R⁴は水素原子、メチルメルカプト基、メトキシ基またはジメチルアミノ基を表わし、Yは-S-、-O-、-Se-、-NH-、-N(CH₃)-または-N(C₆H₅)-を表わす。}を表わす。}を表わし、n/(n+m)=0~0.8を表わす。}

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、安定性に優れたホトクロミック性能を有する新規なホトクロミック高分子材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ホトクロミズムは、この数年注目されてきた現象であって、或る物質に光を照射すると速やかに色が変わり、さらに光の照射や暗所に置くことによって元の色に戻る可逆的作用を示す現象である。従来、この様な現象を示すものについては、有機物、結晶性無機物、ガラス等、多くのものが知られており、スピロピラン化合物、アゾ化合物、ジアリールエテン化合物、フルギド化合物等が、代表的なホトクロミック物質として知られている。これらの中で、フルギド化合物やアリールエテン化合物は、熱安定性が高いが、その多くは高分子バインダー中に含有させた状態でホトクロミック材料として利用するものである。したがって、これらのホトク

ロミック材料は、ホトクロミック物質が高分子バインダー中から溶出したり、均一に分散しなかったり、或いは相分離を起こして、結晶が析出する等、耐久性において欠点がある。

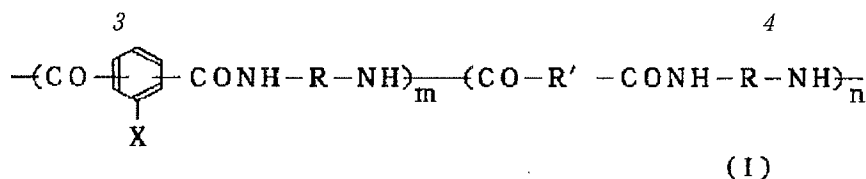
【0003】

30 【発明が解決しようとする課題】上記の様な問題に対して、ホトクロミック化合物をポリマーに付加させて使用し、その耐久性を改善することが行われているが、まだその改善効果は十分ではない。したがって、耐久性が改善された安定なホトクロミック材料の開発が望まれている。本発明は、このような要請に応じてなされたものであって、その目的は、耐久性が改善された安定な新規なホトクロミック高分子材料を提供することにある。

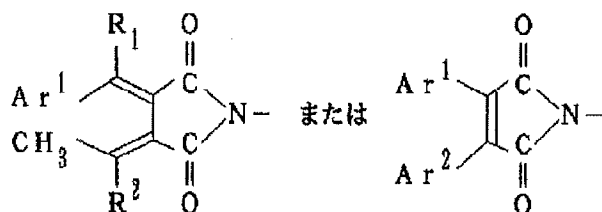
【0004】

40 【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式(I)で示される繰り返し単位を含有するポリアミドホトクロミック高分子が、より安定性の高いホトクロミック材料であることを見出だし、本発明を完成した。本発明のポリアミドホトクロミック高分子材料は、下記一般式で示される繰り返し単位よりなり、固有粘度値0.3~3.0を有することを特徴とする。

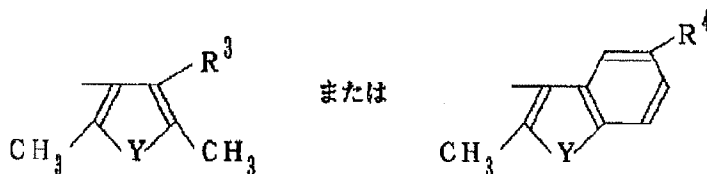
【化4】



{式中、RおよびR'は、それぞれ二価の有機基を表わし、Xは、



{但し、R¹ 及びR² は、それぞれ分岐してもよいアルキル基を表わし、Ar¹ およびAr² は、それぞれ



{但し、R³ は水素原子またはメチル基を表わし、R⁴ は水素原子、メチルメルカプト基、メトキシ基またはジメチルアミノ基を表わし、Yは-S-、-O-、-Se-、-NH-、-N(CH₃)-または-N(C₆H₅)-を表わす。}を表わす。n/(n+m)=0~0.8を表わす。]

【0005】本発明の上記ホトクロミック高分子材料は、次のようにして製造される。即ち、ホトクロミック化合物であるフルギド化合物の無水コハク酸基またはジアリールエテン化合物の無水マレイン酸基と、アミノジカルボン酸のアミノ基との反応により形成されたイミド環を有するジカルボン酸をジカルボン酸成分とし、このジカルボン酸成分をジアミン成分と縮重合させることによって製造することができる。

【0006】本発明のホトクロミック高分子材料は、ホトクロミック化合物が、ポリアミド高分子の主鎖と直接結合した分子構造を有しているから、ホトクロミック化合物が相分離を起こして結晶が析出することがないのみならず、酸素透過性の小さいポリアミド樹脂内に含有されているので、酸素による劣化が少なくなるという長所を有している。また、ポリアミドを構成するモノマー成分であるジアミン成分やジカルボン酸成分の種類を変えることにより、幅広くガラス転移温度を変えることができ、ホトクロミック化合物の光照射による異性化反応を制御しやすいという長所も有している。

【0007】本発明のポリアミドホトクロミック高分子材料を製造するために使用されるホトクロミック化合物としては、フルギド化合物として、2,5-ジメチル-3-ピロリルフルギド、N,2-ジメチル-3-ピロリル

ルフルギド、N-フェニル-2-メチル-3-フルギド、N,2-ジメチル-5-ニトリル-3-フルギド、N,2,5-トリメチル-3-ピロリルフルギド、2,5-ジメチル-3-フリルフルギド、2,5-ジメチル-3-チエニルフルギド、N-メチル-3,5-ジメチル-4-ピラゾリルフルギド、N-フェニル-3,5-ジメチル-4-ピラゾリルフルギド、N-フェニル-3-メトキシ-5-メチル-4-ピラゾリルフルギド、2-フェニル-5-メチル-4-オキサゾリルフルギド、3,5-ジメチル-4-イソオキサゾリルフルギド、2-フェニル-5-メチル-4-チアゾリルフルギド、N,2-ジメチル-3-インドリルフルギド、N,2-ジメチル-5-メトキシ-3-インドリルフルギド、N,2-ジメチル-5-ジメチルアミノ-3-インドリルフルギド、またはこれ等の誘導体等があげられ、また、無水マレイン酸基を有するジアリールエテン化合物として、2,3-ビス(2,4,5-トリメチル-3-チエニル)マレイン酸無水物、2,3-ビス(2,4,5-トリメチル-3-セレンル)マレイン酸無水物、2,3-ビス(2-メチル-3-チオナフチル)マレイン酸無水物、2-(2,4,5-トリメチル-3-チエニル)-3-(N,2-ジメチル-3-インドリル)マレイン酸無水物、2-(2-メチル-3-チオナフチル)-3-(N,2-ジメチル-3-インドリル)マレイン酸無水物、2-(2,4,5-トリメチル-3-チオナフチル)-3-(N,2-ジメチル-7-メトキシ-3-インドリル)マレイン酸無水物、2-(2,5-ジメチル-5-シアノ-3-チオナフチル)-3-(N,2-ジメチル-7-メトキシ-3-インドリル)

マレイン酸無水物、またはこれ等の誘導体があげられる。しかしながら、本発明においては、これ等に限定されるものではない。

【0008】これ等フルギド化合物に含有される無水コハク酸基またはジアリールエテン化合物に含まれる無水マレイン酸基とアミノジカルボン酸のアミノ基との反応は、公知の方法で行うことができる。すなわち、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルリン酸ジアミン等の不活性溶媒中で加熱して脱水閉環する方法、および脱水閉環触媒を用いて化学的に閉環させる方法が使用できる。本発明においては、後者の脱水閉環触媒を使用する方法が、比較的穏緩な条件で行えるので好ましい。その場合に使用される脱水閉環触媒としては、酢酸プロピオン酸、酪酸、安息香酸等があげられる。さらに、これらの脱水閉環触媒とピリジン等の促進剤とを併用することもできる。これらの脱水閉環触媒を使用して行う脱水閉環反応は、0~180℃、好ましくは10~80℃程度で行うことができる。反応時間は、数十分から数日間、好ましくは2~30時間である。また、上記反応に使用されるアミノジカルボン酸としては、6-アミノイソフタル酸、5-アミノイソフタル酸、2-アミノイソフタル酸、2-アミノテレフタル酸等をあげることができる。

【0009】本発明の上記ポリアミドホトクロミック高分子材料は、以上のようにして合成されたホトクロミック化合物を担持したジカルボン酸よりなるジカルボン酸成分を、ジアミン成分と縮重合させることにより製造することができる。

【0010】本発明において使用するジアミン成分は、一般式： $H_2N-R-NH_2$ （式中、Rは上記したと同意義を有する）で表わされ、その具体例としては、1, 3-ジアミノプロパン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 16-ジアミノヘキサデカン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、メタトリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシジフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジクロロジフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジアミノジ

フェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンチジン、3, 3'-ジメチルベンチジン、3, 3'-ジメトキシベンチジン、3, 3'-ジアミノビフェニル、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、ビスアニリンフルオレン、ビストルジンフルオレン、2, 3-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノ-4-メチルピリジン、1, 4-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、1, 4-ビス(p-アミノフェニルイソプロピリデン)ベンゼン、1, 3-ビス(p-アミノフェニルイソプロピリデン)ベンゼン、1, 3-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン等があげられ、これらは単独で、または混合して使用することができる。しかしながら、本発明においては、これらに限定されるものではない。

【0011】なお、本発明において使用する上記ホトクロミック化合物を担持したジカルボン酸以外に、他のジカルボン酸を併用して縮重合させることも可能である。その様な他のジカルボン酸の具体例として、1, 8-オクタン二酸、1, 10-デカン二酸、1, 18-オクタデカン二酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、マロン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-メチレン二安息香酸、4, 4'-メチレン二安息香酸、4, 4'-オキシ二安息香酸、4, 4'-チオ二安息香酸、3, 3'-カルボニル二安息香酸、4, 4'-カルボニル二安息香酸、4, 4'-スルホニル二安息香酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ピリジンジカルボン酸、2, 6-ピリジンジカルボン酸、3, 7-ジカルボン酸ジフェニルオキサイド等が挙げられ、それらは単独または混合して使用することができる。その使用割合は、何等制限はなく、使用目的によって変更することができるが、これらのジカルボン酸成分の割合が多くなると、十分な発色濃度が得られず、本発明の材料使用目的を達成できなくなるので、0~80モル%までの範囲が好ましい。この使用割合変更の仕方は、ホトクロミック化合物を担持したジカルボン酸成

分とその化合物を担持していないジカルボン酸成分との比を変えて、本発明の重合を行うことにより容易に行うことができる。

【0012】上記したジアミノ成分とジカルボン酸成分とを重縮合させる方法としては、縮合剤を使用した直接縮重合法、酸クロム法、溶液縮重合法など、公知の種々の方法が使用できるが、亜リン酸エステル系縮合剤とピリジン誘導体とを使用した重縮合反応による方法が好ましい。亜リン酸エステル系縮合剤としては、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリ-*o*-トリル、亜リン酸ジ-*o*-トリル、亜リン酸トリ-*m*-トリル、亜リン酸ジ-*m*-トリル、亜リン酸トリ-*p*-トリル、亜リン酸ジ-*p*-トリル、亜リン酸ジ-*o*-クロロフェニル、亜リン酸トリ-*p*-クロロフェニル、亜リン酸ジ-*p*-クロロフェニル等をあげることができる。さらに、本発明においては、亜リン酸エステルと共に使用するピリジン誘導体として、ピリジン、2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン、2, 4-ールチジン、2, 5-ールチジン、3, 5-ールチジン等をあげることができる。

【0013】上記縮重合反応を亜リン酸エステルとピリジン誘導体の存在下に行う場合、反応に際して、通常はピリジン誘導体を含む混合溶媒を用いる溶液重合法が採用される。ここで使用する有機溶媒は、両反応成分や亜リン酸エステルと実質に反応しない溶媒という点で制限を受けるが、その外に、両反応成分に対する良溶媒であることが望ましい。このような有機溶媒として代表的なものは、*N*-メチル-2-ピロリドンやジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒である。また、重合度の大きい重合体を得るために、塩化リチウム、塩化カルシウムによって代表される無機塩類を、反応系に添加することもできる。

【0014】上記の重縮合反応について、さらに詳しく説明すると、上記ジアミノ成分と上記ホトクロミック化合物を担持するジカルボン酸よりなるジカルボン酸成分との縮重合反応は、前記リン酸エステルとピリジン誘導体の存在下に、*N*-メチル-2-ピロリドンによって代表される有機溶媒中で、窒素等の不活性雰囲気下で加熱攪拌して容易に行われる。これらの重縮合で使用する亜リン酸エステル系縮合剤の量は、通常カルボキシル基に対して等モル量以上が使用されるが、30倍モル量以上の使用は経済的に見て得策ではない。また、ここで使用

するピリジン誘導体の量は、カルボキシル基に対して等モル量以上であることが必要であるが、実際には、反応溶媒としての役割を含めて大過剰使用されることが多い。その場合、ピリジン誘導体と*N*-メチル-2-ピロリドンによって代表される有機溶媒からなる混合溶媒が好ましく使用されるが、混合溶媒の使用量は、通常、両反応成分を5~30重量%の範囲の量である。反応温度は、通常の場合、60~140℃の範囲が好ましい。反応時間は、反応温度により大きく影響されるが、如何なる場合にも最高の重合度を意味する最高粘度が得られるまで反応系を攪拌するのが好ましく、多くの場合、数分から20時間の間である。

【0015】上記合成方法にしたがって合成反応終了後は、反応混合物をメタノール、ヘキサン等の非溶媒中に投じて、生成重合体を分離し、さらに再沈殿法により精製を行って副生成物や無機塩類等を除去することにより、目的の精製重合体を得ることができる。本発明における上記のようにして合成されたポリアミドホトクロミック高分子材料は、固有粘度値0.3~3.0を有するものである。さらに、本発明においては、異なったホトクロミック化合物を担持したジカルボン酸成分を複数使用して、前記方法に従って本発明のポリアミドホトクロミック材料を得ることもできる。これにより、発色色調の異なるホトクロミック化合物を同時に含有させることにより、合成色調を得ることができ、全体的色調を調節することができる。

【0016】本発明のホトクロミック化合物を担持したポリアミドホトクロミック高分子材料には、必要に応じてクエンチャー、酸化防止剤、光安定剤等を加えて、耐久性を向上させることもできる。また、他樹脂と混合して使用することもできる。さらに、本発明のポリアミドホトクロミック高分子材料は、そのまま使用することができるが、ガラス透明フィルム等に塗布して使用することもできる。

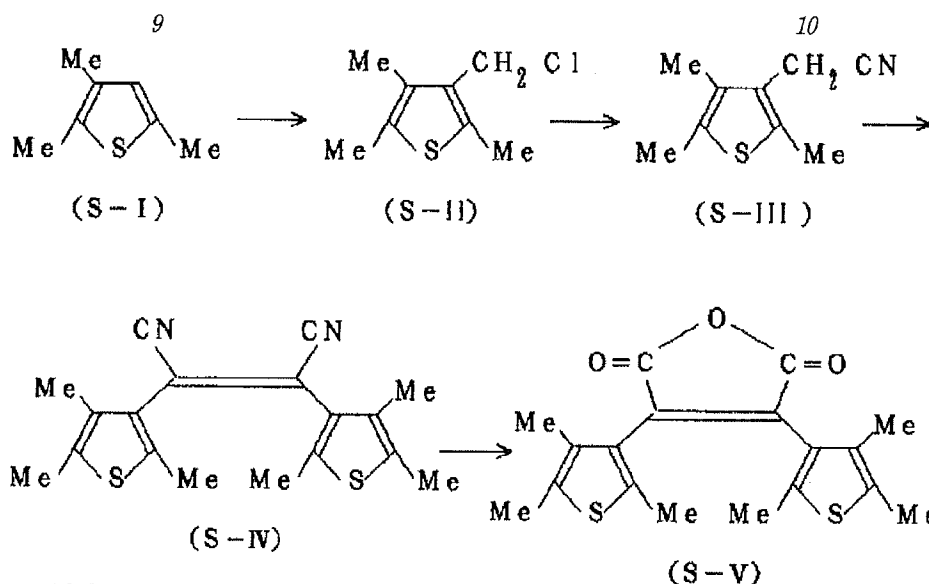
【0018】

【実施例】以下、本発明をさらに実施例によって説明するが、本発明は、これら実施例によって限定されるものではない。

合成例1

1, 2-ビス(2, 3, 5-トリメチル-3-チエニル)無水マレイン酸の合成

【化7】



(式中、Meはメチル基を表わす。)

二硫化炭素300mlに、2, 3, 5-トリメチルチオフェン(S-1)90g(0.7モル)を溶かし、0℃に冷却した後、クロロメチルメチルエーテル97g(1.2モル)を添加し、さらに無水SnCl₄52g(0.2モル)を1時間にわたって添加した。この溶液を氷上に注いだ後、有機層を分離し、塩化カルシウムで乾燥し、エバポレーターで二硫化炭素を除去して、化合物(S-2)36g(収率:40%)を得た。この化合物(S-2)36g(0.21モル)を、NaCN28g(0.48モル)とトリエチルベンジルアンモニウムクロライド1g(0.0048モル)を溶解した水溶液50mlに加えて還流した後、大量の水を注ぎ、エーテルで抽出した。エーテル抽出液の溶媒をエバポレーターで除去し、化合物(S-3)29g(収率:80%)を得た。この化合物(S-3)29g(0.18モル)をCl₄15gに溶かした溶液に、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド0.21g(0.001モル)を含有する50%NaOH水溶液を注ぎ、45℃で1時間*

*反応させた。この溶液を水に注ぎ、エタノールとクロロホルムで抽出し、同様にエバポレーターで溶媒を除去した。さらに得られた抽出物をアセトニトリル100mlに溶解させた後、紫外線を照射し、シス型物質を沈殿させ、濾過してヘキサンとエタノールの混合溶媒で洗浄し、化合物(S-4)4.6g(収率:約40%)を得た。上記のようにして得られた化合物(S-4)4.6g(0.15モル)とエチレングリコールモノエチルエーテル125mlとの混合液を50%NaOH水溶液125mlに注ぎ、24時間還流した後、その混合液をさらに水に注ぎ、20%HCl水溶液を酸性になるまで加えた。この混合液をエーテルで抽出し、得られた化合物をエーテルとヘキサンの混合溶媒で洗浄して、目的化合物(S-5)0.7gを合成した。得られた化合物は、元素分析(カルロ・エルバ社製の全自動元素分析計1108)の結果、目的化合物であることが確認された。

元素分析結果(C₁₈H₁₈O₃S₂)

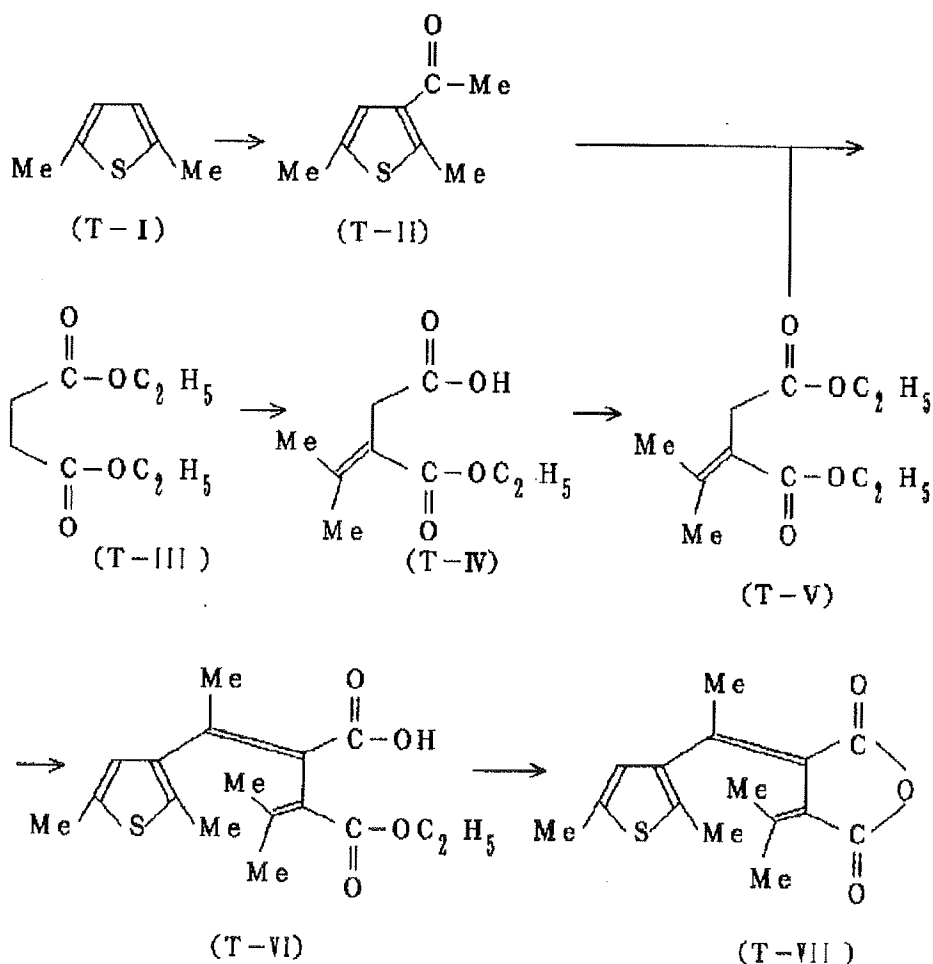
計算値(%): C 62.40, H 5.24, S 18.51

実測値(%): C 62.59, H 5.19, S 18.54

【0019】合成例2

1-メチル-1-(2, 4-ジメチル-3-チエニル)

-4, 4-ジメチル-2, 3-マレイン酸無水物の合成【化8】



(式中、Meはメチル基を表す。)

【0020】2, 5-ジメチルチオフェン (T-1) 100 g (1モル) と塩化メチル 78.5 g (1モル) をベンゼン 300 ml に溶解した液を 0℃ に冷却した後、無水塩化スズ 260 g (1モル) を加えて 2 時間攪拌し、氷と 5 M の塩酸液に注ぎ、酢酸エチルで抽出し、精製した有機層を分離した。この有機液を水で洗浄した後、濃縮して石油エーテルに溶解して再結晶させ、化合物 (T-2) 80 g (収率: 60%) を得た。石油エーテル 300 ml に水素化ナトリウム 24 g (1モル) を溶解させ、さらにアセトン 87 g (1.5モル)、無水琥珀酸ジエチル (T-3) 174 g (1モル)、エタノール 1 ml を加えて反応させた。水素の発生が終了した後、さらにジエチルエーテル 100 ml を加えて攪拌し、1 M の炭酸ナトリウム水溶液 400 ml で抽出した後、1 M の HCl で酸性にした有機層を遊離させた。この有機層を分離した後、酢酸エチルで抽出と濃縮を行い、化合物 (T-4) 121.5 g (収率: 75%) を得た。さらにこの化合物 (T-4) 121.5 g をエタノール 500 ml に溶かし、濃硫酸 50 ml を加えて 3 時間加熱還流した。この反応液を濃縮した後、残渣を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄、乾燥して、化合物 (T-5) 121 g (収率: 70%) を得た。化合物 (T-2) 80 g (0.6モル) と化合物 (T-5) 149 g (0.7モル) とを水酸化ナトリウム 48 g (1.2モル) 含有石油エーテル 300 ml に加えた後、さらにエタノール 1 ml を加えて反応を起こさせた。水素の発生が終了した後、さらにジエチルエーテル 50 ml を加えて 4 時間攪拌し、酢酸エチル 260 ml を加えて、1 M 炭酸ナトリウム水溶液 500 ml で抽出した後、1 M HCl で酸性にして有機層を遊離させた。これを分離して酢酸エチルでさらに抽出、濃縮を行い、化合物 (T-6) 134 g (収率: 67%) を得た。さらに、この化合物 (T-6) 134 g を 10% アルコール性水酸化ナトリウム 200 ml に溶かして、5 時間加熱還流を行った後、6 M の塩酸に注いで、酢酸エチルで抽出し、濃縮した。得られた残渣に塩化アセチル 100 ml を加えて、室温で 1 時間攪拌した後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて分離精製して、目的の化合物 (T-7) 6 g (収率 4%) を得た。得られた化合物は、元素分析の結果、目的化合物であることが確認された。

元素分析結果 (C₁₅H₁₆O₃S)

13

14

計算値(%) : C 65.19, H 5.84, S 11.60

実測値(%) : C 65.25, H 5.80, S 11.69

【0021】合成例3

5-(1,2-ビス(2,3,5-トリメチル-3-チエニル)マレインイミド)イソフタル酸の合成

5-アミノイソフタル酸1.81g(0.01モル)をジメチルアセトアミド20mlに溶かした後、合成例1で合成した1,2-ビス(2,3,5-トリメチル-3-チエニル)無水マレイン酸3.46g(0.01モル)を発熱しないように5分間かけて添加し、4時間攪拌し、アミド酸を合成した。その後、さらにピリジン5mlを加えてアミド酸ピリジン塩を調製し、さらに2mlの無水酢酸を加えて、24時間攪拌し、脱水閉環反応を行った。この溶液を水に投入し、反応物を析出させ、濾過して、目的化合物である5-(1,2-ビス(2,3,5-トリメチル-3-チエニル)マレインイミド)イソフタル酸5.0g(収率:98%)を得た。この化合物の赤外スペクトルを測定したところ、1780および1820 cm^{-1} にイミド環に対応する吸収が認められた。

【0022】合成例4

5-(1-メチル-1-(2,4-ジメチル-3-チエニル)-4,4-ジメチル-2,3-マレインイミド)イソフタル酸の合成

合成例3と同様にして、1,2-ビス(2,3,5-トリメチル-3-チエニル)無水マレイン酸3.46g(0.01モル)の代わりに、合成例2で得た1-メチル-1-(2,4-ジメチル-3-チエニル)-4,4-ジメチル-2,3-マレイン酸無水物2.76g(0.01モル)を使用した以外は、全く同じ方法で、目的化合物である5-(1-メチル-1-(2,4-ジメチル-3-チエニル)-4,4-ジメチル-2,3-マレインイミド)イソフタル酸4.18g(収率:95%)を得た。この化合物の赤外スペクトルは、1780および1820 cm^{-1} にイミド環に対応する吸収を示した。

【0023】実施例1

合成例3で合成した5-(1,2-ビス(2,3,5-トリメチル-3-チエニル)マレインイミド)イソフタル酸4.1g(0.008モル)、1,4-ジアミノブタン0.7g(0.008モル)、塩化リチウム0.25g、塩化カルシウム0.73g、N-メチル-2-ピロリドン14.5ml、ピリジン3.3mlを100mlの四つ口丸底フラスコ中に入れ、攪拌して溶解させた後、亜リン酸トリフェニル4.5gを加えて、窒素ガス下90℃で4時間反応させた。その後、反応溶液を大量のエタノールに注いで、ポリマーを析出させた。さらに、この析出物をエタノールで洗浄した後、乾燥して本発明のホトクロミック化合物を担持したポリアミド樹脂4.6gを得た。このポリアミドの固有粘度は、0.7

5dl/g(ジメチルアセトアミド溶媒中で30℃で測定)であった。このポリアミド樹脂の赤外スペクトルを測定したところ、1674 cm^{-1} にアミドカルボニル基に基づく吸収が認められた。このポリアミド樹脂をジメチルアセトアミドに溶解して、ガラス基板状に塗布し、乾燥し、厚み1 μm の膜を得た。この膜に、水銀灯(ウシオ製、1KW)からの紫外線を30秒間照射したところ、赤色に変化した。この着色膜は、510nmに最大吸収を示した。さらに、この着色した膜に波長390nmをカットした可視光を照射したところ、無色になった。これを100回繰り返しても何等変化は認められなかった。また、この着色膜を80℃の暗所に1週間放置しておいても何等変化は認められなかった。

【0024】実施例2

実施例1における5-(1,2-ビス(2,3,5-トリメチル-3-チエニル)マレインイミド)イソフタル酸の代わりに、5-(1-メチル-1-(2,4-ジメチル-3-チエニル)-4,4-ジメチル-2,3-マレインイミド)イソフタル酸3.5g(0.008モル)を使用した以外は、全く同じ方法でフルギドを担持したポリアミド樹脂4.0gを得た。この樹脂の固有粘度は0.7dl/gであり、このポリアミド樹脂の赤外スペクトルは、1674 cm^{-1} にアミドカルボニル基に基づく吸収を示した。このポリアミド樹脂をジメチルアミドに溶解して、ガラス基板上に塗布、乾燥し、厚み約1 μm の膜を得た。この膜に水銀灯からの紫外線を30秒間照射したところ、赤色に変化した。この着色膜は、526nmに最大吸収を示した。さらに、この着色した膜に波長390nmをカットした可視光を照射したところ、無色になった。これを100回繰り返しても何等変化は認められなかった。また、この着色膜を80℃の暗所に1週間放置しておいたところ、何等変化は認められなかった。

【0025】実施例3

実施例1で使用した5-(1,2-ビス(2,3,5-トリメチル-3-チエニル)マレインイミド)イソフタル酸4.1g(0.008モル)を、2.05g(0.004モル)に代え、さらにイソフタル酸0.54g(0.004モル)を加えた以外は、全く同じ方法で本発明のポリアミドホトクロミック高分子を3.1g得た。この樹脂の固有粘度は0.92dl/gであり、この樹脂の赤外スペクトルは、1675 cm^{-1} にアミドカルボニル基に基づく吸収を示した。この樹脂をジメチルアセトアミドに溶解して、ガラス基板上に塗布、乾燥し、厚み約1 μm の膜を得た。この膜に水銀灯からの紫外線を30秒間照射したところ、赤色に変化した。この着色膜は、515nmに最大吸収を示した。さらに、この着色した膜に波長390nmをカットした可視光を照

射したところ、無色になった。これを100回繰り返しても何等変化は認められなかった。また、この着色膜を80℃の暗所に1週間放置しておいたところ、何等変化は認められなかった。

【0026】

【発明の効果】本発明のポリアミドホトクロミック高分

子材料は、安定性が非常に高いので、繰り返し使用することができる。したがって、本発明のポリアミドホトクロミック高分子材料は、光記録材料、表示材料、マスクング材料、調光性フィルム、サングラス、感光材料、光学フィルター、光スイッチ、光導波路、玩具、繊維、メーキャップ化材料等に使用することができる。